

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-293915

(43)Date of publication of application : 09.10.2002

(51)Int.Cl.

C08G 65/12

(21)Application number : 2001-095919

(71)Applicant : ASAHI DENKA KOGYO KK

(22)Date of filing : 29.03.2001

(72)Inventor : ISHIDA TOYOHISA
ENDO TAKESHI

(54) POLYMERIZATION CATALYST COMPOSITION FOR PROPYLENE OXIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymerization catalyst composition for propylene oxide capable of controlling the molecular weight of polymer and producing a poly(propylene oxide) having a high molecular weight, and a manufacturing method using the catalyst composition.

SOLUTION: The polymerization catalyst composition for propylene oxide comprises (A) a crown ether compound, (B) an alkoxide or a hydroxide of an alkali metal, or a trialkylsilanolate, and (C) a trialkyl aluminum compound and/or a triaryl aluminum compound. The molar ratio of (A):(B):(C) is in a specific range.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-293915

(P2002-293915A)

(43) 公開日 平成14年10月9日 (2002.10.9)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームコード* (参考)

C 0 8 G 65/12

C 0 8 G 65/12

4 J 0 0 5

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-95919 (P2001-95919)

(22) 出願日 平成13年3月29日 (2001.3.29)

(出願人による申告) 国の委託研究成果に係る特許出願
(平成12年度、新エネルギー・産業技術総合開発機構委
託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受ける
もの)

(71) 出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72) 発明者 石田 豊久

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内

(72) 発明者 遠藤 剛

山形県米沢市門東町2-4-33 マンショ
ンテラセ3F-8

(74) 代理人 100057874

弁理士 曾我 道照 (外7名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレンオキシドの重合触媒組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、ポリマーの分子量を制御でき、高
分子量のポリ (プロピレンオキシド) を生成させること
ができるプロピレンオキシドの重合触媒組成物及びそれ
を用いる製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、(A) クラウンエーテル化合
物、(B) アルカリ金属のアルコキシド又は水酸化物又
はトリアルキルシラノレート、及び (C) トリアルキル
アルミニウム化合物及び/又はトリアリールアルミニウ
ム化合物を含有し、(A) : (B) : (C) のモル比
が、特定の範囲であることを特徴とするプロピレンオキ
シドの重合触媒組成物及びそれを用いる製造方法であ
る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) クラウンエーテル化合物、(B) アルカリ金属アルコキシド又はアルカリ金属水酸化物又はトリアルキルシラノレートアルカリ金属塩、及び

(C) トリアルキルアルミニウム化合物及び／又はトリアリールアルミニウム化合物を含有し、(A)、

(B)、(C)の各成分のモル比が、(B)成分がアルカリ金属アルコキシドの場合、(A) : (B)が1 : 1 ~ 2 : 1で、(B) : (C)が1 : 1 ~ 1 : 3であり、

(B)成分がアルカリ金属水酸化物の場合、(A) :

(B)が1 : 1 ~ 2 : 1で、(B) : (C)が1 : 2 ~ 1 : 4であり、(B)成分がトリアルキルシラノレートアルカリ金属塩の場合、(A) : (B)が1 : 1 ~ 2 : 1で、(B) : (C)が1 : 1 ~ 1 : 2、であることを特徴とするプロピレンオキシドの重合触媒組成物。

【請求項2】 (A) クラウンエーテル化合物が、18-クラウン-6、ベンゾ18-クラウン-6、ジベンゾ18-クラウン-6及びジシクロヘキサノ18-クラウン-6からなる群から選択される1種又は2種以上である請求項1に記載のプロピレンオキシドの重合触媒組成物。

【請求項3】 (B) アルカリ金属アルコキシド又はアルカリ金属水酸化物又はトリアルキルシラノレートアルカリ金属塩が、カリウムターシャリーブトキシド又は水酸化カリウム又はカリウムトリメチルシラノレートである請求項1又は2に記載のプロピレンオキシドの重合触媒組成物。

【請求項4】 (C) トリアルキルアルミニウム化合物及び／又はトリアリールアルミニウム化合物が、トリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム及びトリフェニルアルミニウムからなる群から選択される1種又は2種以上である請求項1ないし3のいずれか1項に記載のプロピレンオキシドの重合触媒組成物。

【請求項5】 プロピレンオキシドを重合させポリ(プロピレンオキシド)を製造するのに際し、重合触媒組成物として、請求項1ないし4のいずれか1項に記載の重合触媒組成物を用いることを特徴とするポリ(プロピレンオキシド)の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プロピレンオキシドの重合触媒組成物及びポリ(プロピレンオキシド)の製造方法に関する。さらに詳しくは、高い分子量を有するポリ(プロピレンオキシド)を製造することができる、重合触媒組成物及び製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】プロピレンオキシドはエチレンオキシドに比して重合しにくく、また、重合しても生成物ポリマーの分子量は比較的低いことが多く、さらに、分子量の

制御もし難い。そこで得られるポリマーの分子量を制御しながら、しかも高分子量のポリマーを得るべく、開始剤、触媒を中心に研究が進められている。これまでにルイス酸とホスホニウムハロゲン化物を用いる方法により、プロピレンオキシドを重合せしめた報告がある。しかしこの方法で、高分子量のポリマーを得るのには成功していない。また、アルミニウムや亜鉛のポルフィリン錯体を用いる方法により、プロピレンオキシドを重合せしめた報告がある。この方法では、比較的高価で入手しにくいポルフィリン錯体を使用するため工業的とはいえない面があり、しかもポルフィリン錯体は色の濃い化合物で、製品となるポリ(プロピレンオキシド)の着色の原因となる。

【0003】そこで、本発明者はこのような問題点を改良すべく、特願平11-61615号(特開2000-256457号公報)において、クラウンエーテル化合物、アルカリ金属水酸化物等及びトリアルキルアルミニウム化合物を含有する重合触媒組成物を提案した。しかし、さらに高分子量のポリマーを実用的に製造するには検討、改良の余地があることが明らかになってきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ポリマーの分子量を制御でき、高分子量のポリ(プロピレンオキシド)を生成させることができるプロピレンオキシドの重合触媒組成物と、その触媒組成物を利用した製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、プロピレンオキシドを重合させポリ(プロピレンオキシド)を製造するのに際し、特定の組成比の重合触媒組成物を用いると、極めて良好にプロピレンオキシドの重合がなされ、分子量制御ができ、しかも、その分子量が非常に高分子であることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0006】すなわち本発明は、(A)クラウンエーテル化合物、(B)アルカリ金属アルコキシド又はアルカリ金属水酸化物又はトリアルキルシラノレートアルカリ金属塩、及び(C)トリアルキルアルミニウム化合物及び／又はトリアリールアルミニウム化合物を含有し、

(A)、(B)、(C)の各成分のモル比が、(B)成分がアルカリ金属アルコキシドの場合、(A) : (B)が1 : 1 ~ 2 : 1で、(B) : (C)が1 : 1 ~ 1 : 3であり、(B)成分がアルカリ金属水酸化物の場合、

(A) : (B)が1 : 1 ~ 2 : 1で、(B) : (C)が1 : 2 ~ 1 : 4であり、(B)成分がトリアルキルシラノレートアルカリ金属塩の場合、(A) : (B)が1 : 1 ~ 2 : 1で、(B) : (C)が1 : 1 ~ 1 : 2、であることを特徴とするプロピレンオキシドの重合触媒組成物である。

【0007】また本発明は、(A)クラウンエーテル化

化合物が、18-クラウン-6、ベンゾ18-クラウン-6、ジベンゾ18-クラウン-6及びジシクロヘキサノ18-クラウン-6からなる群から選択される1種又は2種以上である前記のプロピレンオキシドの重合触媒組成物を提供するものである。

【0008】また本発明は、(B)アルカリ金属アルコキシド又はアルカリ金属水酸化物又はトリアルキルシラノレートアルカリ金属塩が、カリウムターシャリーブトキシド又は水酸化カリウム又はカリウムトリメチルシラノレートである前記のプロピレンオキシドの重合触媒組成物を提供するものである。

【0009】また本発明は、(C)トリアルキルアルミニウム化合物及び／又はトリアールアルミニウム化合物が、トリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム及びトリフェニルアルミニウムからなる群から選択される1種又は2種以上である前記のプロピレンオキシドの重合触媒組成物を提供するものである。

【0010】また本発明は、プロピレンオキシドを重合させポリ(プロピレンオキシド)を製造するに際し、重合触媒組成物として、前記の重合触媒組成物を用いることを特徴とするポリ(プロピレンオキシド)の製造方法を提供するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明では、プロピレンオキシドの重合に際し、(A)クラウンエーテル化合物、(B)アルカリ金属アルコキシド又はアルカリ金属水酸化物又はトリアルキルシラノレートアルカリ金属塩、及び

(C)トリアルキルアルミニウム化合物及び／又はトリアールアルミニウム化合物を主成分とする重合触媒組成物を使用し、(A)、(B)、(C)の各成分の組成比がモル比で、(B)成分がアルカリ金属アルコキシドの場合、(A) : (B)が1 : 1~2 : 1で、(B) : (C)が1 : 1~1 : 3であり、(B)成分がアルカリ金属水酸化物の場合、(A) : (B)が1 : 1~2 : 1で、(B) : (C)が1 : 2~1 : 4であり、(B)成分がトリアルキルシラノレートアルカリ金属塩の場合、(A) : (B)が1 : 1~2 : 1で、(B) : (C)が1 : 1~1 : 2であることを特徴とする。

【0012】(A)クラウンエーテル化合物は、環状のポリエーテルであって電子供与性の酸素により環全体が多座配位子となり、アルカリ金属のイオンを環の空孔内に取り込む機能を持つものであれば特に限定されない。これらの化合物として、例えば、18-クラウン-6、ベンゾ18-クラウン-6、ベンゾ15-クラウン-5、ジベンゾ18-クラウン-6、ジベンゾ18-クラウン-3、ジベンゾ24-クラウン-8、ジベンゾ30-クラウン-10、ジシクロヘキサノ18-クラウン-6、ジシクロヘキサノ24-クラウン-8、等を挙げることができる。中でも、18-クラウン-6、ベンゾ1

8-クラウン-6、ジベンゾ18-クラウン-6、ジシクロヘキサノ18-クラウン-6は好ましく用いることができ、特に18-クラウン-6が好ましい。また、

(A)クラウンエーテル化合物は、必要に応じて2種以上を併用することもできる。

【0013】(B)アルカリ金属アルコキシド又はアルカリ金属水酸化物又はトリアルキルシラノレートアルカリ金属塩は、特にその種類を限定するものではない。例えば、アルカリ金属アルコキシドとしては、セシウム、ルビジウム、カリウム、ナトリウム、リチウム等のメトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシド等を挙げることができる。中でも、カリウムターシャリーブトキシドは特に好ましく用いることができる。

【0014】アルカリ金属水酸化物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化ルビジウム等を挙げることができる。なかでも水酸化カリウムは特に好ましく用いることができる。

【0015】トリアルキルシラノレートアルカリ金属塩としては、例えば R_3SiOM (Rは異なっても同一でもよいメチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基を表し、Mはセシウム、ルビジウム、カリウム、ナトリウム、リチウム等のアルカリ金属を表す)で表されるものが挙げられ、なかでもカリウムトリメチルシラノレートは特に好ましく用いることができる。(B)アルカリ金属アルコキシド又はアルカリ金属水酸化物又はトリアルキルシラノレートアルカリ金属塩は、必要に応じて2種以上を併用することもできる。

【0016】(C)トリアルキルアルミニウム化合物及び／又はトリアールアルミニウム化合物は、ルイス酸として作用し、アルミニウム原子に結合した置換基は、各々独立に例えば分岐をもつ、あるいは分岐をもたない鎖状又は環状のものであることができ、炭素数1から20のアルキル基あるいはアール基である。またアルミニウム原子に結合した置換基は、ルイス酸となるアルミニウム原子周りの配位座に関して、立体的に込み合った、限られた空間を与える嵩高い置換基が好ましい。

【0017】(C)トリアルキルアルミニウム化合物及び／又はトリアールアルミニウム化合物としては、例えば、例えばトリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム等が挙げられる。中でも、トリイソブチルアルミニウムは特に好ましく用いることができる。また、これらは必要に応じて2種以上を併用することもできる。

【0018】本発明の重合触媒組成物の(A)、(B)、(C)成分の組成比(モル比)は、(B)成分がアルカリ金属アルコキシドの場合、(A) : (B)が1 : 1~2 : 1で、(B) : (C)が1 : 1~1 : 3であり、(B)成分がアルカリ金属水酸化物の場合、

(A) : (B) が 1 : 1 ~ 2 : 1 で、(B) : (C) が 1 : 2 ~ 1 : 4 であり、(B) 成分がトリアルキシルノレートアルカリ金属塩の場合、(A) : (B) が 1 : 1 ~ 2 : 1 で、(B) : (C) が 1 : 1 ~ 1 : 2 の範囲である。

【0019】(B) アルカリ金属アルコキシド又はアルカリ金属水酸化物又はトリアルキシルノレートアルカリ金属塩の割合が、本発明の組成比よりも小さいと反応速度が遅く十分に反応が進まない。(C) トリアルキシルアルミニウム化合物及び／又はトリアリールアルミニウム化合物の割合が、本発明の組成比よりも小さいと反応が進まなくなり、大きいと重合反応が激しくなり高分子量体を得られなくなる。

【0020】本発明の重合触媒組成物の使用量について述べると、重合しようとするプロピレンオキシドは、

(B) 成分であるアルカリ金属アルコキシド又はアルカリ金属水酸化物又はトリアルキシルノレートアルカリ金属塩のアルカリ金属原子（例えばカリウム原子）に対し、モル比で 100 倍から 2000 倍が好ましい。

【0021】本発明の重合触媒組成物を用いたプロピレンオキシドの重合は公知の他の触媒を用いた場合と同様の方法により行うことができるが、特に溶媒を使用しないで重合することが好ましい。その方法としては例えば、(A) クラウンエーテル化合物と、(B) アルカリ金属アルコキシド又はアルカリ金属水酸化物又はトリアルキシルノレートアルカリ金属塩と、(C) トリアルキシルアルミニウム化合物及び／又はトリアリールアルミニウム化合物との混合物に、必要量のプロピレンオキシドを添加し、攪拌混合して重合せしめることができる。

【0022】本発明の重合触媒組成物におけるクラウンエーテル化合物の添加効果は明らかではないが、アルカリ金属イオンをクラウンエーテル化合物が包接し、ルイス酸として作用するトリアルキシルアルミニウム化合物中のアルミニウム原子がクラウンエーテル中の酸素原子に配位し、プロピレンオキシドを重合するに有効な配置をとることによるものと考えられる。そのため、(A) ~ (C) 成分の組成比を限定することによって、ポリ（プロピレンオキシド）の分子量が制御でき、高分子量体を得ることができるものと考えられる。

【0023】重合時の反応温度は一般的な温度であれば特に限定されず、従来の場合と同様の温度範囲であることができる。ただし、0 ~ 50℃が好ましい。また反応を阻害しない範囲で任意の公知の添加剤を用いることができる。

【0024】本発明で得られたポリ（プロピレンオキシド）は、多種の用途に応用可能である。例えば、接着剤、ウレタン原料・樹脂原料、界面活性剤原料等として用いることができる。

【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに説明する

が、本発明はこれらの例に限定されるものではない。生成物の数平均分子量 (M_n) 及び分子量分布 M_w (重量平均分子量) / M_n (数平均分子量) は、GPC (テトラヒドロフラン用) により測定し、ポリスチレン換算で求めた。プロピレンオキシドの転化率は 1H -NMR で求めた。

【0026】実施例 1 $Al(i-Bu)_3/t-BuOK/18-crown-6$ 系による PO の重合)

1mmol の $t-BuOK$ (カリウムターシャリーブトキシド)、1mmol の 18-crown-6 (18-クラウン-6)、2mmol の $Al(i-Bu)_3$ (トリイソブチルアルミニウム) を含んだエチレングリコールジメチルエーテル溶液から減圧下でエチレングリコールジメチルエーテルを留去した後、不活性ガス雰囲気下、ドライアイス冷媒で冷やしながらか PO (プロピレンオキシド) を 1000mmol 加え、加え終わると冷媒で冷やすのをやめ室温で攪拌した。重合は穏やかに発熱しながら進行した。1週間後に PO の転化率は 100% に達し、得られたポリ（プロピレンオキシド）に対して GPC を測定したところ、数平均分子量 $M_n = 55000$ (分子量分布 $M_w/M_n = 1.35$) であった。また同様に PO / $t-BuOK$ のモル比を変えて重合を行った。結果を表 1 に示す。ところで、1mmol の $t-BuOK$ (カリウムターシャリーブトキシド)、1mmol の 18-crown-6 (18-クラウン-6)、2mmol の $Al(i-Bu)_3$ (トリイソブチルアルミニウム) を含んだエチレングリコールジメチルエーテル溶液から減圧下でエチレングリコールジメチルエーテルを留去した後は、活性種である結晶性の白い固体が残った。

【0027】

【表 1】

PO/ $t-BuOK$	重合時間	モノ転化率 (%)	M_n (M_w/M_n)
200	2 時間	100	10500 (1.22)
400	5 時間	100	20500 (1.39)
1000	1 週間	100	55000 (1.35)

【0028】実施例 2 $Al(i-Bu)_3/KOH/18-crown-6$ 系による PO の重合)

1mmol の KOH (水酸化カリウム)、1mmol の 18-crown-6 (18-クラウン-6)、3mmol の $Al(i-Bu)_3$ (トリイソブチルアルミニウム) を含んだエチレングリコールジメチルエーテル溶液から減圧下でエチレングリコールジメチルエーテルを留去した後、不活性ガス雰囲気下、ドライアイス冷媒で冷やしながらか PO (プロピレンオキシド) を 700mmol 加え、加え終わると冷媒で冷やすのをやめ室温で攪拌した。重合は穏やかに発熱しながら進行した。1週間後に PO の転化率は 100% に達し、得られたポリ（プロピレンオキシド）に対して GPC を測定したところ、数平均分子量 $M_n = 58700$ (分子量分布 $M_w/M_n = 2.1$) であった。ところで、この開始剤／触媒系においては、 $Al(i-Bu)_3$ の一部が KOH と反応して、 $i-Bu$ が発生して $Al(O-K^+)(i-Bu)_2$ に変化していると

思われる。それゆえに $t\text{-BuOK}$ と比べて $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ を多く必要とする。

【0029】実施例3 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3 / (\text{CH}_3)_3\text{SiOK} / 18\text{-crown-6}$ 系による PO の重合

(a) $(\text{CH}_3)_3\text{SiOK}$ (カリウムトリメチルシラノレート) の調製

1 mmolの KOH 、1 mmolの 18-crown-6 、1.1 mmolの $\text{NH}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ を含んだトルエン溶液を、不活性ガス雰囲気下、 100°C で1時間加熱すると KOH の固体が溶けた。そして減圧下でトルエンを留去すると黄色がかった固体が残った。この固体を $(\text{CH}_3)_3\text{SiOK} / 18\text{-crown-6}$ 系とした。

【0030】(b) $\text{Al}(\text{i-Bu})_3 / (\text{CH}_3)_3\text{SiOK} / 18\text{-crown-6}$ 系による PO の重合

(a) で得た $(\text{CH}_3)_3\text{SiOK} / 18\text{-crown-6}$ 系に1.25 mmolの $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ を加えて $\text{Al}(\text{i-Bu})_3 / (\text{CH}_3)_3\text{SiOK} / 18\text{-crown-6}$

系とした。この系に不活性ガス雰囲気下、ドライアイス冷媒で冷やしながら PO (プロピレンオキシド) を1000 mmol加え、加え終わると冷媒で冷やすのをやめ室温で攪拌した。重合は穏やかに発熱しながら進行した。1週間後に PO の転化率は100%に達し、得られたポリ (プロピレンオキシド) に対して GPC を測定したところ、数平均分子量 $M_n = 40000$ (分子量分布 $M_w / M_n = 1.5$) であった。

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、ポリマーの分子量を制御でき、高分子量のポリ (プロピレンオキシド) を生成させることができるプロピレンオキシドの重合触媒組成物と、その触媒組成物を利用した製造方法が提供される。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J005 BB04